

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

Publication number (Examined): 2-56307

Date of publication of application: 29.Nov.90

Application number: 59-106810

Date of filing: 24.May.84

**"SILICON CARBIDE AND PPROCESS TO MANUFACTURE MOULDING  
MADE OF CARBON"**

What is claimed is:

1. A Silicon carbide and a process to manufacture moulding made of carbon by oxidizing a carbon moulding moulded to desired shape slowly at the temperature of 400 to 600°C to make lighter and porous;

and said light porous carbon moulding is placed with a material comprising silicon within inert atmosphere where there is no effect from oxygen at temperature higher than melting point of said material comprising silicon,

then said material comprising silicon is sintered and reacted with said carbon moulding to form a silicon carbide with a shape approximately same as based carbon moulding and a moulding made of carbon.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平2-56307

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成2年(1990)11月29日

C 04 B 35/52  
35/561 0 1 B  
W7412-4 G  
7412-4 G

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 炭化ケイ素および炭素よりなる成形体の製造方法

⑯ 特 願 昭59-106810

⑰ 公 開 昭60-251175

⑱ 出 願 昭59(1984)5月24日

⑲ 昭60(1985)12月11日

⑳ 発 明 者 井 澤 一

大阪府豊中市新千里南町3丁目3番 C1棟110号

㉑ 発 明 者 谷 口 和 良

大阪府大阪市大正区小林西1丁目7番21号 山城マンション602号

㉒ 出 願 人 大阪セメント株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目4番4号

㉓ 代 理 人 弁理士 赤澤 一博

審 査 官 岡 田 万 里

㉔ 参 考 文 献 特開 昭55-80714 (JP, A)

特公 昭37-12399 (JP, B1)

特公 昭58-38386 (JP, B2)

1

2

## ① 特許請求の範囲

1 所望の形状に成形した炭素成形体を、400～600℃の温度で緩やかに酸化して軽量多孔化し、この軽量多孔化された炭素成形体を含ケイ素材とともに、該含ケイ素材の融点以上の高温における炭素の影響を受けない不活性雰囲気中に配置し、前記含ケイ素材を前記炭素成形体に浸透反応させて元の炭素成形体と略同形状の炭化ケイ素および炭素よりなる成形体を得ることを特徴とする炭化ケイ素および炭素よりなる成形体の製造方法。

## 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

本発明は、耐熱材、耐摩耗材あるいは耐薬品材等として各種の産業分野において利用され得る炭化ケイ素および炭素よりなる成形体の製造方法に関するものである。

## (ロ) 背景技術

炭化ケイ素は、硬度が高く成形が困難である。そのため、所望形状の炭化ケイ素成形体を製造する場合には、炭化ケイ素粉末を出発原料とする焼結法が一般に採用されている。ところが、焼結法による炭化ケイ素成形体の製造においては加圧焼結による場合、炭化ケイ素粉末を型内で高温に加圧し強大な力で圧縮しなければならないため、非

常に大がかりな設備が必要になるという問題がある。また、かかる方法による場合、炭化ケイ素粉末単独では焼結しにくいと、焼結助剤としてB、Al、C等あるいはそれらの化合物等を添加する必要があるがこのような焼結助剤を加えると、高温における強度劣化を生じ、本来の炭化ケイ素としての耐熱性を保ち難いという不都合がある。

また、炭素成形体を基材とし、その表面に炭化ケイ素を被覆させるようにした方法もあるが、これは気相反応を利用したケイ素化合物蒸気と炭素基材の表層部との反応による表面の炭化ケイ素化、あるいは、ケイ素化合物と炭素化合物の気相反応による生成炭化ケイ素の炭素基材上への被覆といった、表面部における炭化ケイ素化に関するものである。しかし、このような方法では炭素基材表面の厚さ1mm以下程度の部分しか炭化ケイ素化することができない。

そこで、最近本発明者はこれら従来技術と発想を異にして、炭化ケイ素(および炭素よりなる)成形体を得るための新しい製造方法を開発し、提案している(特願昭58-25291号)。すなわち、この方法は、あらかじめ所望の形状に成形した炭素成形体を含ケイ素材とともに、該含ケイ素材の融

点以上の高温における酸素の影響を受けない不活性雰囲気中に配置し、前記含ケイ素材を前記炭素成形体に浸透反応させて該炭素成形体を略同形状の炭化ケイ素および炭素よりなる成形体を得るようにしたものであつて、比較的簡単な設備で不純物の少ない炭化ケイ素および炭素よりなる複合成形体が容易に造られる特徴を有し、従来の方法に代わり得る好適な製造方法を提供することができるものである。

ところで、本発明者の研究によると、この新しい製造方法における問題点として、含ケイ素材の浸透反応後に得られる複合成形体中の炭化ケイ素の割合が比較的低い水準で飽和してしまう不都合が知見されている。つまり、この方法によると、高温で溶融した含ケイ素材が炭素材料（成形体）の空隙中に浸透していき、そこで炭素と反応して炭化ケイ素を生成することになるのであるが、この際反応により体積膨張（約2.4倍）を引き起こして成形体中の空隙を塞ぎ、この結果それ以上の浸透反応が抑制されて炭化ケイ素化率の増大に限界を生じていることである。そして、この炭化ケイ素化率は、元の炭素材料（炭素成形体）のもつ連続した空隙の割合に依存するものである。そのため、生成物中の炭素と炭化ケイ素との割合を種々変化させるには、種々の気孔率（特に、開気孔の気孔率）を有する炭素成形体が必要となる。

通常このような種々の気孔率をもつ炭素成形体を生成するには、使用する炭素粒子の粒径を変化させたり、結合剤の種類や量を変化させるなどの方法がとられる。しかし、このような方法は煩雑であるという欠点をもつ。

本発明者は、このような問題を解消すべく鋭意研究を進めた結果、あらかじめ一定の形状に加工した炭素材料を400～600℃の温度下で緩やかに酸化することによつて、種々の気孔率の炭素成形体を生成させることができることを見出した。

#### イ) 目的

本発明は、かかる究明結果に基いてなされたものであり、その目的とするところは、先の本発明者の提案に係る炭化ケイ素および炭素よりなる成形体の製造方法を改良して、この種製造方法が固有にもつ特徴を具備しつつ、特に反応により得られる成形体中の炭化ケイ素の割合を広範囲に亘り煩雑化を招くことなくしに任意に制御できるように

することにある。

#### ロ) 構成

本発明は、この目的を達成するために、所望の形状に成形した炭素成形体を、400～600℃の温度で緩やかに酸化して軽量多孔化し、この軽量多孔化された炭素成形体を含ケイ素材とともに、該含ケイ素材の融点以上の高温における酸素の影響を受けない不活性雰囲気中に配置し、前記含ケイ素材を前記炭素成形体に浸透反応させて元の炭素成形体と略同形状の炭化ケイ素および炭素よりなる成形体を得ることを特徴とする。

本発明は、まずその第1段階として、あらかじめ所望の形状に成形してある炭素材料（炭素成形体）を400～600℃の温度で緩やかに酸化して、最初の形状を保持しつつ軽量多孔化し、任意のかさ密度（空隙率）を有する成形体を得るようにする。すなわち、この温度範囲で緩やかに酸化するようにすると、炭素成形体の軽量多孔化が時間の関数として進行し、酸化温度と酸化時間を制御することにより、任意のかさ密度を有するものに仕上げるることができるものである。ここに、酸化温度の上限を600℃としたのは、これを超えると内部酸化から表面酸化に酸化形式が変遷し、最初の炭素成形体の形状を保ちつつ空隙率を調節することができなくなるためである。また、酸化温度の下限を400℃としたのは、主として酸化の速度を確保するためである。

次に、第2段階として、上記第1段階で軽量多孔化され、かさ密度（空隙率）を任意に調節した炭素成形体を、従前のこの種製造方法と同様のプロセスで炭化ケイ素化する。すなわち、炭素成形体を含ケイ素材とともに、該含ケイ素材の融点以上の高温における酸素の影響を受けない不活性雰囲気中に配置し、前記含ケイ素材を前記炭素成形体に浸透反応させて元の炭素成形体と略同形状の、即ち略同一形状でかつ略同一寸法精度を有する炭化ケイ素および炭素よりなる成形体を得るようにするのである。

このようにして、第1段階で予めかさ密度を調節した炭素成形体を含ケイ素材を浸透反応させるようにすると、前述のように、炭化ケイ素化率が元の炭素成形体のもつ空隙率に依存するものであるから、少なくとも必要な量の含ケイ素材を浸透反応せしめることを条件として、浸透反応より得

られる複合成形体中の炭化ケイ素の割合をその空隙率に対応する任意の値に制御することが可能となる。

本発明において、成形に供する炭素材料としては、一般の炭素材料ならばどのようなものでも使用可能であるが、その炭素成形体は、本発明の趣旨を逸脱するようなものであつてはならないのは勿論である。すなわち、本発明では、最終生成物である成形体に、炭素が残留していることが必須であり、すべてを炭化ケイ素化するようなことは目的にしていない。そのため、本発明で使用する炭素成形体は、生成物成形体に炭素を残留させるために、次のようにして作製するのが実情に合致するのは明らかである。すなわち、成形体中の炭素粒子は、内部までケイ素と反応しないように、その粒径を $100\mu\text{m}$ 以上とする。そして、熔融ケイ素が、個々の炭素粒子を完全に取り巻かないように、炭素粒子どうしをピッチのような結合剤で強固に結合し炭化する。このようにして作製された炭素成形体は、 $1.5\text{ g/cm}^3$ 程度の密度をもつ。また、含ケイ素材としては、粉末状あるいは小塊状の金属シリコン、シリコンを含んだ合金（例えば、フェロシリコン、チタンシリコン等）、あるいは、シリコンと他の金属との混合物を使用する。そして、この含ケイ素材を炭素成形体に浸透反応させるにあたっては、例えば、粉末状の含ケイ素材を適当なバインダあるいは溶剤に分解させたものを前記炭素成形体の表面に付着させ、あるいは塗り付けておく。また、炭素成形体が比較的小さなものである場合は、小塊状の含ケイ素材を炭素成形体に載せておくだけでよい。このように含ケイ素材の炭素成形体に対する初期の接触状態は、炭素成形体の形状や大きさに合わせて、適宜選択する。

第 1 表

処理日数 (日)	0	1	2	3	4	5	8
かさ密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	1.47	1.38	1.26	1.16	1.04	0.94	0.64

このように一定温度では、素材成形体のかさ密度は温度の関数となることが判つた。また、一定時間では、かさ密度の関数となるが、このさい温度が $600^\circ\text{C}$ を超えると酸化速度が過大となり、また表面酸化が大きくなるため、成形体が最初の形

\* また、前記第1段階に供する酸化装置については、炭素成形体を緩やかに酸化させるために、少なくとも $400\sim 600^\circ\text{C}$ の温度に維持できるものであれば、各種の炉を使用することができる。一方、前記第2段階で浸透反応の雰囲気作りに供する加熱装置については、通常の高温加熱装置を用いればよい。すなわち、かかる加熱装置としては、炉内の雰囲気酸素の影響を受けない不活性な状態（例えば、アルゴン、ヘリウム等）に保ち、かつ前記炭素成形体を均一に加熱して前記含ケイ素材を熔融状態に維持できるものであれば、やはりその炉の種別は問わない。

しかし、本発明の実施により得られる成形体は、炭化ケイ素と炭素とからなるものである。換言すれば、生成物たる成形体には、炭素が残留している。そのため、内部には未反応のケイ素がほとんど残つておらず、高温での強度低下を招くことがない。しかも、炭素が残留しているため、導電性と自己潤滑性を有している。導電性を有していると、前処理を施すことなしに放電加工をすることができる。また、自己潤滑性を有していると、潤滑油なしで相手材料との間に良好な滑りを与えることができ、耐摩耗性を有する“すべり板”等として有用なものとなる。

#### (4) 実施例

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。

##### 実施例 1

かさ密度 $\rho = 1.47\text{ g/cm}^3$ の炭素成形体（ $10 \times 40 \times 5\text{ mm}$ ）を空气中で $550^\circ\text{C}$ の温度の下に酸化処理すると、最初の形状を保つたまま時間とともに軽量多孔化が進むことが確認された。第1表に、処理日数と成形体のかさ密度の関係を示す。

40 状を保てないことが判つた。したがって、酸化の時間と温度を制御することにより、任意のかさ密度を有しかつ最初の形状を保持している炭素成形体を得ることができた。

次に、こうして得られた炭素成形体の表面に、

金属シリコンを付着させ、高温加熱装置によりアルゴン気流中で、1800℃の温度に加熱した。しかし、このような条件下では、シリコンは熔融し、炭素成形体の空隙中に浸透していくのが観察された。かさ密度 $\rho = 0.8, 1.0$ および $1.3 \text{ g/cm}^3$ の各炭素成形体に反応させた結果、反応後における成形体中の炭化ケイ素の割合は、モル比でそれぞれ0.95、0.75および0.45であった。なお、これらの各反応成形体の粉末X線回折を測定したところ、

その組成は主に炭化ケイ素と炭素であった。

#### 実施例 2

実施例1で得られた組成（モル比）が炭素約55%、炭化ケイ素約45%の生成物成形体について、組成、曲げ強さ、モース硬度、動摩擦係数、電気比抵抗を求め、それらを炭素材料および反応焼結炭化ケイ素の値と比較検討した。物性値を第2表に示す。

第 2 表

	本発明の生成物成形体	炭素材料	反応焼結炭化ケイ素
組成 (モル%)	炭素：50% 炭化ケイ素：45%	炭素：100%	炭化ケイ素：95% ケイ素：5%
曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	2000	2000	3000~4000
モース硬度	9	2~3	9
動摩擦係数	0.16	0.13	—
電気比抵抗 ( $\mu\Omega\text{m}$ )	50	5~10	$4 \sim 7 \times 10^4$

本発明の生成物成形体の組成は、モル%で炭素約55%、炭化ケイ素約45%で、遊離ケイ素は、0.4%であった。一方、反応焼結炭化ケイ素は、遊離のケイ素を5%含んでいる。このケイ素を除去するには、さらに薬品処理が必要である。本発明の生成物成形体の室温での曲げ強さは、2000 kg/cm<sup>2</sup>であり、炭素材料の約10倍、反応焼結炭化ケイ素の1/2~2/3の値であった。モース硬度は約9で、炭化ケイ素焼結体に匹敵する硬度をもつことがわかる。一方、動摩擦係数は無潤滑油で0.16と良好な値を示し、炭素材料と同等の滑りの良さをもつことがわかる。高い表面硬度を組合せて、高耐摩耗性の滑り板として最適の性質を備えている。また、電気比抵抗は、 $50 \mu\Omega\text{m}$ と低く、炭化ケイ素焼結体では、表面に金属コートするなどの前処理を施してはじめて可能な放電加工を前処理なしで容易に実施することができる。

#### (イ) 効果

以上のように、本発明の製造方法では、炭素成形体に含ケイ素材を浸透反応させて炭化ケイ素を生成するにあたり、あらかじめ炭素成形体に所定の酸化処理を施して軽量多孔化し、そのかさ密度（空隙率）を任意に制御するようにしたものであるから、本発明者が先に提案した製造方法の問題

点を的確に解決して、浸透反応により得られる炭化ケイ素および炭素よりなる成形体中の炭化ケイ素の割合を、広範囲に亘り、具体的にはモル比で0.3~1.0程度の範囲に亘り任意に制御することが可能である。

詳述すれば、本発明の製造方法によれば、酸化が炭素材料の開気孔に沿って進行するため、選択的に開気孔の気孔率が上昇する。また、炭素材料の当初の外観（形状）を保ったまま多孔化が進行するので、多孔化後そのまま溶融ケイ素の含浸反応処理に使用できる。さらに、温度を一定に保てば、気孔率の増加は時間の関数となるので、時間を調節することによって得たい気孔率の炭素材料を容易に作製することができる。したがって、このような炭素材料を使用することによって、煩雑化を招くことなしに広い範囲に亘って容易に生成物成形体中の炭素と炭化ケイ素の割合を調節することができる。すなわち、本願発明によれば、任意の炭素と炭化ケイ素の割合の成形体を安定して製造することができるものである。

なお、酸化処理の工程を付加しても既述の特定の処理条件に従う限り、出発成形体に対し、最終成形体が略同形状を保つという利点をそのまま具備することになり、上述の炭化ケイ素の割合を制

(5)

特公 平 2-56307

9

10

御できるという改良点を除いて、本発明は先に本 するものである。  
発明者が提案した製造方法の特徴をそのまま実現